

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302373

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C10M169/04
// C10M169/04
C10M105:38
C10M137:04
C10M137:10
C10M129:18)
C10N 40:30

(21)Application number : 08-145147

(71)Applicant : MITSUBISHI OIL CO LTD
MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 15.05.1996

(72)Inventor : MURAKI MASAYOSHI
TAGAWA KAZUO
TO OAKI
AKAHORI YASUYUKI
ISHII MINORU
MASUDA NOBORU

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a refrigerator oil composition having excellent wear resistance, thermal and chemical stability and miscibility with a cryogenic liquid as a lubricating oil for a compressor using a hydrofluorocarbon as the cryogenic liquid by adding preferably three kinds of additive to a polyol ester as a base oil.

SOLUTION: This refrigerator oil composition comprises (A) a polyol ester as a base oil, (B) a phosphate (preferably tricresyl phosphate, etc.) in an amount of 5-15mass% based on a weight of the component A, (C) 0.1-3mass% of an alkylphosphorothionate (e.g. trimethylphosphorothionate) and/or an arylphosphorothionate (e.g. triphenylphosphorothionate) and (D) 0.05-1.5mass% of an epoxy compound (preferably 1,2-epoxyalkane or a vinylcyclohexene dioxide). As the component A, a compound having ≤ 0.01 mgKOH/g acid value and ≤ 100 ppm moisture is preferable.

5/5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302373

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 169/04			C 1 0 M 169/04	
// (C 1 0 M 169/04				
105: 38				
137: 04				
137: 10				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-145147	(71) 出願人	000005991 三菱石油株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月15日	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
		(72) 発明者	村木 正芳 神奈川県横浜市港南区上永谷四丁目14番24号
		(72) 発明者	田川 一生 神奈川県川崎市中原区下新城三丁目6番1-210号
		(74) 代理人	弁理士 坂口 信昭
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハイドロフルオロカーボンを冷媒とする圧縮機用の冷凍機油組成物であり、各種の圧縮機の中でも最も過酷な潤滑条件下で使用されるロータリ圧縮機にも対応できる潤滑油を提供する。

【解決手段】 ポリオールエステルを基油とし、これにリン酸エステルを5.0質量%以上15.0質量%未満、アルキルホスフロチオネート及び／又はアリールホスフロチオネートを0.1~3.0質量%、エポキシ化合物を0.05~1.5質量%配合してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリオールエステルを基油とし、基油に対して、

- a. リン酸エステルを 5.0 質量%以上 15.0 質量%未満、
b. アルキルホスフロチオネート及び／又はアリールホスフロチオネートを 0.1～3.0 質量%、及び
c. エポキシ化合物を 0.05～1.5 質量%配合してなる、ハイドロフルオロカーボン系冷媒とする圧縮機用の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハイドロフルオロカーボン（HFC）系冷媒とする圧縮機に使用する冷凍機油組成物に関する。更に詳しくは、圧縮機の中でも最も過酷な潤滑条件下で使用されるロータリ圧縮機にも対応できる冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

1. 冷凍機油の一般要求性能

冷凍機用圧縮機の主なタイプとしては、レシプロ型、スクロール型、ロータリ型がある。この中でも、ロータリ圧縮機が最も過酷な潤滑条件下で使用されている。

【0003】圧縮機のタイプを問わず、冷凍機油に要求される一般性能として重要なものは、耐摩耗性、熱及び化学的安定性、低温流動性、使用冷媒との相溶性である。冷凍機油には、圧縮機摺動部の摩耗防止や冷却、冷媒ガス圧縮工程における高圧・低圧部のシール、摩耗粉や異物の除去などの役割がある。このため、冷凍機油の性能としては、優れた耐摩耗性、耐荷重能などの潤滑性ととともに、使用冷媒や電気絶縁材、金属などの機材との共存下において、熱・化学的安定性が高く、機材への影響のないものが求められる。また、冷凍機油の一部は、圧縮された冷媒ガスに混入し、冷媒と共に冷凍機の系内を循環して、毛細管あるいは膨張弁を経て蒸発器に流入する。ここで、蒸発器から圧縮機への油戻りを良くするために、更には、低温再起動時の圧縮機摺動部への給油などのために、低温流動性と、使用冷媒との高い相溶性が冷凍機油に求められる。

【0004】2. 使用冷媒と冷凍機油の関係

冷凍機の圧縮機に使用される冷媒としては、従来、クロロフルオロカーボン（CFC）系冷媒とハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）系冷媒が単独又は混合して用いられている。これらの冷媒は、いずれも極性が低いため、無極性である炭化水素系油（鉱油、アルキルベンゼン、ポリ- α -オレフィン等）との相溶性が良い。また、これらの冷媒は、分子中に塩素原子を持つ含塩素系冷媒である。この塩素原子が圧縮機の摺動面上で摺動材と反応して、潤滑剤となる塩化物が生成する。このため、クロロフルオロカーボン（CFC）系冷媒やハイド

ロクロフルオロカーボン（HCFC）系冷媒を使用する冷凍機には、適度に精製したナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン、ポリ- α -オレフィンなどの炭化水素系油を単独又は混合した基油に、酸化防止剤、摩耗防止剤、腐食防止剤などを微量添加した冷凍機油が一般に使用されている。

【0005】エステル系合成油を用いた冷凍機油としては、例えば、特開昭56-133241号、特開昭59-164393号などが開示されている。また、エステル系合成油にリン酸エステル又は亜リン酸エステルを加えた冷凍機油としては、特開昭55-92799号、特開昭56-36570号、特開昭56-125494号、特開昭62-156198号、ヒートポンプ用油として特公昭57-43593号などが開示されている。また、エステル系合成油にチオホスファイトを加えた冷凍機油として特開昭56-36569号、エステル系合成油にメタンスルホン酸エステルを加えた冷凍機油として特開昭58-15592号、エステル系合成油にグリシジルエステルを加えた冷凍機油として特開昭62-292895号などが開示されている。上記の先行技術は、いずれもCFC系冷媒又はHCFC系冷媒を使用する冷凍機に対応するものであり、HFC系冷媒を使用する冷凍機に対応するものではない。因みに、リン酸エステルは、炭化水素系油では溶解度が低く、低濃度で摩耗防止効果を示すため、通常、炭化水素系油の基油に対して1質量%以下の添加量で使用されている。

【0006】ところで、含塩素系冷媒によって成層圏のオゾン層が破壊されるとの学説が発表されて以来、地球環境の保護のために、国際的にCFC系冷媒とHCFC系冷媒の生産規制が計画され、分子内に塩素原子を持たない代替品の検討が進められている。例えば、HCFC-22（R-22）の代替品としては、HFC-134a、HFC-143a、HFC-125、HFC-32などのハイドロフルオロカーボン（HFC）系冷媒を混合したHFC系冷媒、例えばR407C、R410Aその他の採用が見込まれている。しかし、HFC系冷媒は、いずれもCFC系冷媒やHCFC系冷媒より極性が高いため、炭化水素系油との相溶性が悪い。また、HFC系冷媒は、分子中に塩素原子を持たないため、摩耗防止性が低い。従って、従来のCFC系冷媒又はHCFC系冷媒を使用する冷凍機に対する潤滑油技術では、新冷媒であるHFC系冷媒を使用する冷凍機への対応が困難である。このため、HFC系冷媒に適した冷凍機油の開発が強く要請されている。

【0007】3. HFC系冷媒対応冷凍機油の従来技術
HFC系冷媒を使用する冷凍機の潤滑油としては、これまで、エステル系合成油、ポリエーテル系合成油などのHFC系冷媒と相溶性のある含酸素炭化水素系合成油が検討されている。中でも、エステル系合成油は、ポリエーテル系合成油に比べて、電気絶縁性、熱・化学的安定

性、高温域での冷媒との相溶性が優れ、吸湿性が低いなどの特長がある。このため、HFC系冷媒を使用する冷凍機にはエステル系合成油が好ましい。エステル系合成油を用いる冷凍機油としては、例えば、特開平3-24197号、特開平3-88892号、特開平3-128991号、特開平3-128992号、特開平5-59388号が開示されている。上記の中、特開平5-59388号は、二塩基酸ジエステル又は多価アルコールのカルボン酸エステルを基油として、これにリン酸エステル又は亜リン酸エステルを5.0~90.0質量%配合するところに特徴がある。また、特開平5-17792号には、エステル油、アルキルベンゼン又は鉱油を基油として、これにアルキレングリコールジグリシジルエーテル又は特定構造の脂肪族環状エポキシ化合物を含有させた冷凍機油組成物が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ポリオールエステル（エステル系合成油）は、電気絶縁性、高温域におけるHFC系冷媒との相溶性、低吸湿性に優れている。しかし、ポリオールエステルは、炭化水素系油に比べて化学的に活性なため、高温となる圧縮機内で特有のスラッジを生成し易い。また、HFC系冷媒は、分子中に塩素原子を持たないため、使用条件の厳しい圧縮機の場合には潤滑性不足となる場合がある。特に、ロータリ圧縮機は、レシプロ圧縮機やスクロール圧縮機よりも過酷な潤滑条件下で使用されるために、より高い耐摩耗性及び熱・化学的安定性が要求されている。

【0009】本発明者らは、前記の特開平5-59388号で、二塩基酸ジエステル又は多価アルコールのカルボン酸エステルを基油として、これにリン酸エステル又は亜リン酸エステルを5.0~90.0質量%配合する冷凍機油を提案した。この特開平5-59388号による冷凍機油は、HFC系冷媒との相溶性が良好であり、耐摩耗性、耐荷重能、水酸化鉄を含むスラッジの生成抑制に極めて高い効果がある。しかし、その後の実機による加速耐久試験の結果、ロータリ圧縮機にも対応するためには更に耐摩耗性及び熱・化学的安定性を向上させる必要があることが判明した。

【0010】本発明の目的は、HFC系冷媒を使用する圧縮機専用の潤滑油として、耐摩耗性、熱・化学的安定性、HFC系冷媒との相溶性に優れた性能を有すると共に、ポリオールエステルに特有のスラッジの生成を抑制し、長期間にわたって使用可能であり、しかもロータリ圧縮機にも十分対応できる冷凍機油を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオールエステルとリン酸エステルの組み合わせをベースとして、耐摩耗性と熱・化学的安定性を更に向上させるために、この基本組成に適合する添加剤を多種類の添加剤の

中から探索した。そして、実験と検討を重ねた結果、ポリオールエステルの使用が困難とされていたロータリ圧縮機についても使用可能な本発明を完成することができた。

【0012】本発明は、ハイドロフルオロカーบอนを冷媒とする圧縮機用の冷凍機油組成物である。ハイドロフルオロカーบอนには様々な種類があるが、本発明においては、これらを単独又は混合したものをいう。本発明の構成は、ポリオールエステルを基油とし、基油に対して、

- a. リン酸エステルを5.0質量%以上15.0質量%未満、
- b. アルキルホスフォロチオネート及び／又はアリールホスフォロチオネートを0.1~3.0質量%、及び
- c. エポキシ化合物を0.05~1.5質量%配合してなる。

【0013】

【発明の実施の形態】

1. 基油

本発明は、基油として、ポリオールエステルを使用する。ポリオールエステルとしては、多価アルコールの1種類以上とカルボン酸（直鎖飽和脂肪酸、モノアルキル分岐脂肪酸、ポリアルキル分岐脂肪酸）との反応により得られたエステル、またはこれらのエステルの混合物、あるいは多価アルコールとカルボン酸の1種類以上とを混合して反応させたものが挙げられる。

【0014】多価アルコールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールが挙げられる。

【0015】直鎖飽和脂肪酸としては、例えば、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸が挙げられる。

【0016】モノアルキル分岐脂肪酸としては、例えば、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-プロピルペンタン酸、4-エチルペンタン酸、2-メチルデカン酸、3-メチルデカン酸、4-メチルデカン酸、5-メチルデカン酸、6-メチルデカン酸、6-エチルノナン酸、5-プロピルオクタン酸、3-メチルウンデカン酸、6-プロピルノナン酸が挙げられる。

【0017】ポリアルキル分岐脂肪酸としては、例えば、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 2, 3-トリメチルブタン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-メチル-3-エチルペンタン酸、2, 2, 3-トリメチルペンタン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、2-メチル-3-エチルヘキサン酸、2, 2, 4-トリメチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチル-3-エチルペン

タン酸、2, 2, 3トリメチルペンタン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチル-5-メチルペンタン酸、2-イソブチル-5-メチルペンタン酸、2, 3-ジメチルノナン酸、4, 8-ジメチルノナン酸、2-ブチル-5-メチルヘキサン酸が挙げられる。

【0018】ポリオールエステルは、通常、粘度5~150mm²/s (40℃) の範囲で、酸価1mg KOH/g、水分500ppmまでのものが使用できる。熱安定性に影響する不純物、混入物、水分を除くため、蒸留、濾過し、吸着剤、脱水剤で処理した酸価0.01mg KOH/g 以下、水分100ppm以下のものが好ましい。

【0019】なお、含塩素系冷媒（CFC系冷媒、HCFC系冷媒）に使用されているナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン、ポリ- α -オレフィンなどは、HFC系冷媒との相溶性が悪いため、本発明の冷凍機油組成物の基油には使用できない。

【0020】2. 添加剤

(1) リン酸エステル

リン酸エステルとしては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジフェニルオルソキシセニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、フェニルイソプロピルフェニルホスフェート、ジフェニルイソプロピルフェニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェートが使用できる。

【0021】中でも、トリクレジルホスフェート、フェニルイソプロピルフェニルホスフェート、ジフェニルイソプロピルフェニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェートが好ましい。

【0022】本発明の目的を達成するためには、リン酸エステルの配合割合は、ポリオールエステル基油に対して、5.0質量%以上、15.0質量%未満である。配合割合が5.0質量%未満では、アルキルホスフロチオネート又はアリアルホスフロチオネート及びエポキシ化合物と併用しても圧縮機のタイプによっては耐摩耗性が向上しない場合がある。配合割合が15.0質量%以上では、耐摩耗性が低下し、スラッジが生成する場合がある。

【0023】(2) アルキルホスフロチオネート、アリアルホスフロチオネート

アルキルホスフロチオネートとしては、例えば、トリメチルホスフロチオネート、トリエチルホスフロチオネート、トリブチルホスフロチオネート、トリオクチルホスフロチオネート、トリデシルホスフロチオネート、トリラウリルホスフロチオネートが挙げられ

る。

【0024】アリアルホスフロチオネートとしては、例えば、トリフェニルホスフロチオネート挙げられる。

【0025】アルキルホスフロチオネート、アリアルホスフロチオネートは、単独でも、混合使用しても差し支えない。

【0026】リン酸エステルにアルキルホスフロチオネート及び/又はアリアルホスフロチオネートを併用すると、相乗効果により、圧縮機の摺動面上でリン酸鉄と硫化鉄が生成して、高潤滑性で高耐久性の被膜が得られるため、耐摩耗性及び耐荷重能が長時間持続する。

【0027】アルキルホスフロチオネート及び/又はアリアルホスフロチオネートの配合割合は、ポリオールエステル基油に対して、0.1~3.0質量%である。配合割合が0.1質量%未満では耐摩耗性が向上せず、3.0質量%超では添加量増大に見合う効果が無い。

【0028】(3) エポキシ化合物

エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシアルカン、ビニルシクロヘキセンジオキシドが使用できる。これらは単独でも、混合使用しても差し支えない。中でも、1, 2-エポキシアルカン、ビニルシクロヘキセンジオキシドが好ましい。

【0029】アルキルフェニルグリシジルエーテルとしては、例えば、ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルが挙げられる。

【0030】1, 2-エポキシアルカンとしては、例えば、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシヘンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 2-エポキシオクタデカンが挙げられる。

【0031】エポキシ化合物は、ポリオールエステルの劣化によるスラッジ生成を抑制する効果がある。

【0032】エポキシ化合物の配合割合は、ポリオールエステル基油に対して、0.05~1.5質量%である。配合割合が0.05質量%未満では、ポリオールエステルの劣化抑制効果が認められない。配合割合が1.5質量%超では、HFC系冷媒やポリオールエステルへの溶解性が悪くなるのに加えて、添加量増大に起因するスラッジの発生に影響を及ぼす。

【0033】(4) その他の配合可能な添加剤

本発明の冷凍機油組成物には、本発明の目的とする冷凍機油の性能を満たす範囲内において、冷凍機油の添加剤として通常使用される酸化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤その他を併用できる。

【0034】酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、アミン系、硫黄系などのもの、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリメチルジハイドロキノン、*p*, *p*'-ジ-*o*-クチルジフェニルアミン、3, 7-ジ-*o*-クチルフェノチアジン、アルキルフェノチアジン-1-カルボキシレート、フェニル-2-ナフチルアミン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-2-ジメチル-*p*-クレゾール、5-エチル-10, 10'-ジフェニルフェナザリン、アルキルジサルファイドを使用できる。

【0035】金属不活性化剤としては、例えば、アリザニン、キリザニン、ベンゾトリアゾール、油性ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾトリアゾールを使用できる。

【0036】消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、カルボン酸金属塩を使用できる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。本発明は実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例に使用した基油、添加剤、試験法、試験結果は次のとおりである。

【0038】1. 基油

(1) 実施例1~9、比較例1~12

ペンタエリスリトールと炭素数7、8及び9の分岐脂肪酸混合物から合成した、酸価0.01mgKOH/g以下、水分100ppm以下のポリオールエステルを使用した。

(2) 比較例13

アルキルベンゼンは、ABA-H(三菱化学社製ハード型アルキルベンゼン)を使用した。なお、アルキルベン

ゼンは、HCFC-22冷媒を使用する冷凍機の冷凍機油の基油として通常使用されている。

【0039】2. 添加剤

リン酸エステルは、トリクレジルホスフェートを使用した。アリールホスフロチオネートは、トリフェニルホスフロチオネートを使用した。アルキルホスフロチオネートは、トリ-*o*-クチルホスフロチオネートを使用した。エポキシ化合物は、ビニルシクロヘキサジエノキシドを使用した。

【0040】基油に占める添加剤の配合割合は、表1、表2に示すとおりである。

【0041】3. 試験法

(1) 摩耗性試験(潤滑性試験)

R407C冷媒(HFC系混合冷媒)雰囲気下で、ファレックス試験(ASTM D2714)により、鋼リングと鋼ブロック材を試験材とし、試験後の鋼ブロック表面の摩耗量を測定した。試験条件は、試験温度100℃、試験時間1時間、雰囲気ガス圧力600kPaである。なお、試験結果は、比較例13(冷媒はHCFC-22、基油はアルキルベンゼン)の摩耗量を基準とし、これを1.0とした場合の相対値で示した。

【0042】(2) 熱及び化学的安定性試験

R407C冷媒雰囲気下で、熱・化学的安定性試験をシールドチューブ試験法により実施した。シールドチューブ試験法は、ガラス容器に冷媒、試験油各約1cc及びFe、Cu、Al線を封入して加熱し、175℃×14日間保持して、試験油の変色やスラッジ生成の有無を調べる方法である。なお、比較例13は、HCFC-22冷媒雰囲気下で行った。試験油の変色の評価方法は、試験終了後の試験油の変色度合いを観察して、全く変色しない場合を○、少し変色した場合を△、かなり変色した場合を×とした。

【0043】4. 試験結果

試験結果を表1、表2に示す。

【0044】

【表1】

	実施例									比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
組成													
基油	ポリオールエステル									ポリオールエステル			
添加剤（質量％）													
リン酸エステル	5.0	5.0	14.9	5.0	5.0	5.0	5.0	14.9	14.9	—	20.0	—	—
アリアルホスフロチオネート	0.5	—	0.5	0.1	1.5	3.0	0.5	1.5	3.0	—	—	0.5	—
アルキルホスフロチオネート	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ化合物	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1.5	0.05	0.05	—	—	—	0.05
試験結果													
摩耗性試験（摩耗比）	0.8	0.8	0.7	0.8	0.6	0.7	0.8	0.7	0.9	6.4	1.5	2.4	6.8
熱・化学的安定性試験													
Fe	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Al	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スラッジ生成の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし

【0045】

【表2】

	比較例								
	5	6	7	8	9	10	11	12	13
組成									
基油	ポリオールエステル								
添加剤（質量％）									
リン酸エステル	—	5.0	5.0	4.0	15.0	5.0	5.0	15.0	0.5
アリアルホスフロチオネート	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.05	4.0	5.0	—
エポキシ化合物	0.05	0.05	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—
試験結果									
摩耗性試験（摩耗比）	2.0	4.0	0.9	1.2	1.1	1.2	1.0	0.9	1.0
熱・化学的安定性試験									
Fe	○	○	○	○	○	○	△	△	○
Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Al	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スラッジ生成の有無	なし	なし	あり	なし	なし	なし	あり	あり	なし

【0046】（1）実施例1～9

実施例は、いずれもHCF₂C-22冷媒を使用した比較例13（従来技術の組成）よりも摩耗防止性が良好である。また、熱・化学的安定性も良好であり、スラッジが生成しない。なお、実施例2（アルキルホスフロチオネートを使用）は、実施例1（アリアルホスフロチオネートを使用）と同等の試験結果を示した。

【0047】（2）比較例1～4

比較例1はポリオールエステル基油のみで添加剤は無添

加、比較例2～4はポリオールエステル基油に添加剤を1種類だけ添加したものであるが、いずれも実施例1～9及び比較例13より摩耗防止性が劣る。

【0048】（3）比較例5～7

比較例5（添加剤はアリアルホスフロチオネートとエポキシ化合物の組み合わせ）、比較例6（添加剤はリン酸エステルとエポキシ化合物の組み合わせ）は、いずれも実施例1～9及び比較例13より摩耗防止性が劣る。比較例7（添加剤はリン酸エステルとアリアルホ

スフロチオネートの組み合わせ)は、スラッジが生成する。

【0049】以上から、本発明の目的を達成するためには、リン酸エステル、アリールホスフロチオネート又はアルキルホスフロチオネート及びエポキシ化合物がいずれも必須の構成要件であることが分る。

【0050】(4) 比較例8

比較例8(リン酸エステルの配合割合は4.0質量%)は、実施例1(リン酸エステルの配合割合は5.0質量%)及び比較例13より摩耗防止性が劣る。このことから、リン酸エステルの配合割合の下限値は、ポリオールエステル基油に対して5.0質量%以上であることが分る。

【0051】(5) 比較例9

比較例9(リン酸エステルの配合割合は15.0質量%)は、実施例3(リン酸エステルの配合割合は14.9質量%)及び比較例13より摩耗防止性が劣る。このことから、リン酸エステルの配合割合の上限値は、ポリオールエステル基油に対して15.0質量%未満であることが分る。

【0052】(6) 比較例10

比較例10(アリールホスフロチオネートの配合割合は0.05質量%)は、実施例4(アリールホスフロチオネートの配合割合は0.1質量%)及び比較例13より摩耗防止性が劣る。このことから、アリールホスフロチオネート又はアルキルホスフロチオネートの配合割合の下限値は、ポリオールエステル基油に対して0.1質量%以上であることが分る。

【0053】(7) 比較例11

比較例11(アリールホスフロチオネートの配合割合は4.0質量%)は、実施例6(アリールホスフロチオネートの配合割合は3.0質量%)に比べて添加量に見合った摩耗防止性を示さないのに加えて、熱・化学的安定性が劣る。このことから、アリールホスフロチオネート又はアルキルホスフロチオネートの配合割合の上限値は、ポリオールエステル基油に対して3.0質量%以下であることが分る。

【0054】(8) 比較例7

比較例7(エポキシ化合物無添加)は、実施例1~9及

び比較例13より熱・化学的安定性が悪く、スラッジを生成する。また、エポキシ化合物の配合割合が1.5質量%を超えると、冷媒やポリオールエステル基油への溶解性が悪くなる結果を得ている。このことから、エポキシ化合物の配合割合は、ポリオールエステル基油に対して0.05~1.5質量%が最適であることが確認された。

【0055】なお、実施例1、3~7のトリフェニルホスフロチオネート(アリールホスフロチオネート)に代えて、トリフェニルホスフロチオネートとトリオクチルホスフロチオネート(アルキルホスフロチオネート)を1:1で混合したものを使用した他は実施例1、3~7と同一の組成で、上記の摩耗性試験及び熱・化学的安定性試験をしたところ、実施例1、3~7と同等の効果が得られた。

【0056】5. 実機試験及び試験結果

(1) スクロール圧縮機の加速耐久試験

前記の実施例1、比較例2(ポリオールエステル基油にリン酸エステルを20質量%添加)及び比較例13(従来技術の組成)について、スクロール圧縮機による加速耐久試験を行った。実施例1及び比較例2はR407C冷媒(HFC系混合冷媒)を使用し、比較例13はHCFC-22冷媒を使用した。試験終了後、圧縮機を分解して摺動部の摩耗状態を観察し、比較例13の摩耗量を1.0として評価した。試験時間は2,000時間である。

【0057】(2) ロータリ圧縮機の加速耐久試験

前記の実施例1、比較例2及び13について、ロータリ圧縮機による加速耐久試験を行った。実施例1及び比較例2はR407C冷媒を使用し、比較例13はHCFC-22冷媒を使用した。試験終了後、圧縮機を分解して摺動部の摩耗状態を観察し、比較例13の摩耗量(ペーンとローリングピストンにおける摩耗量の和)を1.0として評価した。試験時間は2,000時間である。

【0058】(3) 試験結果

試験結果を表3に示す。

【0059】

【表3】

	実施例 1	比較例 2	比較例 1 3
冷媒	R 4 0 7 C		H C F C - 2 2
組成			
基油	ポリオールエステル		7油ベンゼン
添加剤 (質量%)			
リン酸エステル	5. 0	2 0. 0	0. 5
アリールホスフロチオネート	0. 5	—	—
エポキシ化合物	0. 0 5	—	—
実機試験結果 (摩耗比)			
スクロール圧縮機加速耐久試験 (運動部摩耗状態)	0. 8	1. 1	1. 0
ロータリ圧縮機加速耐久試験 (運動部摩耗状態)	0. 7	1. 2	1. 0

【0060】表3の実機試験結果から、本発明は、最も過酷な潤滑条件下で使用されるロータリ圧縮機の場合にも良好な性能を示すことが実証された。

【0061】

【発明の効果】本発明は、H C F C系冷媒の代替品として、現在、世界的に開発が進められているH F C系冷媒を使用する圧縮機用の冷凍機油組成物である。本発明は、ポリオールエステル (エステル系合成油) の長所である電気絶縁性、H F C系冷媒との相溶性、低吸湿性な

20 どの特長を生かしつつ、これにリン酸エステル、アルキルホスフロチオネート及び／又はアリールホスフロチオネート、及びエポキシ化合物をそれぞれ最適割合で配合することによって、ポリオールエステルの欠点である摩耗防止性不足とスラッジの生成を解決した。本発明は、優れた耐摩耗性、熱・化学的安定性を示すため、ポリオールエステルの適用が困難とされているロータリ圧縮機にも使用できる。このことは、実機試験によって実証された。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 1 0 M 129:18)
C 1 0 N 40:30

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 董 大明
神奈川県川崎市中原区上小田中二丁目23番
22号B-201
(72) 発明者 赤堀 康之
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 石井 稔
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72) 発明者 増田 昇
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内